

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 13/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99804927.1

[43] 公开日 2001 年 7 月 4 日

[11] 公开号 CN 1302224A

[22] 申请日 1999.2.3 [21] 申请号 99804927.1

[30] 优先权

[32] 1998.2.9 [33] US [31] 60/074,026

[86] 国际申请 PCT/US99/02181 1999.2.3

[87] 国际公布 WO99/39816 英 1999.8.12

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.9

[71] 申请人 工业科学技术网络公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 A·J·-M·杨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

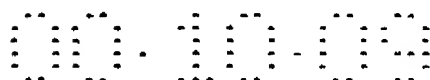
权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 采用经过表面处理的干凝胶进行离子分离

[57] 摘要

本发明涉及制备硅胶,随后在 40—80℃ 下老化。然后在该温度下 改性,采用所制备的材料从溶液中除去金属离子。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种生产具有纳米大小敞开孔隙的官能化的硅胶的方法, 在该硅胶结构中具有许多敞开的孔道, 在表面上有许多硅烷醇 ($\text{Si}-\text{OH}$) 基团, 该方法包括:

5 (a) 使硅溶胶溶液胶凝, 以生成湿硅胶;

(b) 使硅胶在温度约 40°C 至约 80°C 下保持潮湿状态, 以制得具有纳米孔隙的湿硅胶, 在硅胶结构中具有许多敞开的孔道, 在表面上具有许多硅烷醇 ($\text{Si}-\text{OH}$) 基团; 和

10 (c) 使配位体基团与表面上的硅烷醇基团反应, 以引入对选择性吸附和反应催化有效的官能化的基团。

2. 一种生产表面化学改性的硅胶的方法, 其中包括:

(a) 使硅溶胶溶液胶凝, 以生成湿硅胶;

15 (b) 使硅胶在温度约 40°C 至约 80°C 下保持潮湿状态, 以制得具有纳米孔隙的湿硅胶, 在硅胶结构中具有许多敞开的孔道, 在其表面上具有许多硅烷醇 ($\text{Si}-\text{OH}$) 基团; 和

(c) 使具有纳米孔隙的湿硅胶, 在醇水溶液介质中及在惰性气氛和在提高到约 40°C 至约 80°C 的温度下, 与引入有反应性的配位体化合物反应, 以使引入配位体的化合物缩合, 并与所述表面的硅烷醇基团反应, 从而制得所述表面化学改性的硅胶;

20 和

(d) 还可将表面化学改性的二氧化硅凝胶干燥。

3. 一种生产表面化学改性的硅胶的方法, 其中包括以下步骤:

25 (a) 使二氧化硅母体与在醇的水溶液介质中及在惰性气氛和在提高到约 40°C 至约 80°C 的温度下, 与引入有反应性的配位体的化合物反应, 以使引入配位体的化合物缩合, 并在胶凝之前与所述的硅烷醇基团反应, 然后调节溶液的 pH 值以诱发胶凝作用, 从而制得所述表面化学改性的硅胶; 和

(b) 还可将表面化学改性的硅胶干燥。

4. 一种采用权利要求 1 的方法生产的表面化学改性的硅胶。

30 5. 一种采用权利要求 2 的方法生产的表面化学改性的硅胶。

6. 根据权利要求 5 的表面化学改性的硅胶, 其中引入配位体的化合物是 3-巯基丙基三烷氧基硅烷。

7. 一种采用权利要求 3 的方法生产的表面化学改性的硅胶。

8. 根据权利要求 7 的表面化学改性的硅胶，其中引入配位体的化合物是 3-巯基丙基三烷氧基硅烷。

9. 一种从液体中除去金属杂质的方法，其中包括使液体与权利要求 1-8 任一项的表面化学改性的硅胶接触。

10. 一种浓缩液体中所含金属内含物的方法，其中包括使液体与权利要求 1-8 任一项的表面化学改性的硅胶接触。

11. 一种从金属杂质混合物的溶液中分离二种或多种金属杂质的方法，其中包括使溶液混合物通过采用权利要求 1-8 任一项的表面化学改性的硅胶填充的柱。

12. 一种从低浓度进料溶液中回收金属的方法，其中包括使进料溶液与权利要求 1-8 任一项的表面化学改性的硅胶接触。

13. 一种生产具有纳米大小敞开孔隙的硅胶的方法，在该硅胶结构中具有许多敞开的孔道，在表面上具有许多硅烷醇（Si-OH）基团，所述的方法包括：

(a) 使硅溶胶溶液胶凝，以生成湿硅胶；和

(b) 使硅胶在温度约 40℃ 至约 80℃ 下保持潮湿状态，以制得具有纳米孔隙的湿硅胶，在该硅胶结构中具有许多敞开的孔道，在表面上具有许多硅烷醇（Si-OH）基团。

14. 一种制备表面化学改性的硅胶的方法，该硅胶能从包含悬浮的和溶解在其中的目标物质的液体中，有效地吸附目标物质，所述的方法包括：

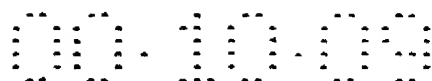
(1) 选择一种配位体分子，在其一端具有能与二氧化硅的硅烷醇基团反应的第一种官能团，在其相反的一端具有第二种官能团，所述的第二种官能团能与所述的目标物质强烈结合，如由第二种官能团和目标物质之间的至少一种键能或溶度积常数 K_{sp} 所确定的；和

(2) 使湿硅胶与所选的配位体在亲水性的助溶剂中反应。

15. 一种由权利要求 14 的方法生产的表面化学改性的硅胶，所述的方法还包含：

(a) 使硅溶胶溶液胶凝，以生成湿硅胶；

(b) 使硅胶在温度约 40℃ 至约 80℃ 下保持潮湿状态，以制得具



有纳米孔隙的湿硅胶，在该硅胶结构中有许多敞开的孔道，在其表面上有许多硅烷醇（Si-OH）基团；和

- (c) 使具有纳米孔隙的湿硅胶，在醇水溶液介质中及在惰性气氛和在提高到约 40℃ 至约 80℃ 的温度下，与引入有反应性的配位体化合物反应，以使引入配位体的化合物缩合，并与所述表面上的硅烷醇基团反应，从而制得所述表面化学改性的硅胶。

16. 一种由权利要求 14 的方法生产的表面化学改性的硅胶，所述的方法还包括：

使二氧化硅母体，在所述的亲水性助溶剂中及在惰性气氛和在提高到约 40℃ 至约 80℃ 的温度下，与所选的配位体分子反应，以使所选的配位体分子缩合，并在胶凝之前与所述的硅烷醇基团反应，然后调节溶液的 pH 值，以诱发胶凝作用。

17. 一种将目标物质与包含所述目标物质的配位体分离的方法，该方法包括使液体与权利要求 15 或 16 的表面化学改性的硅胶接触。

18. 一种根据权利要求 15 或 16 的的表面化学改性的硅胶，其中所述的第二种官能团与有机目标物质强烈地结合。

19. 一种除去泄漏在水体表面上的石油或其它有机化学污染物的方法，该方法包括使所述水体被污染的表面与根据权利要求 18 的表面化学改性的硅胶接触，借此石油或其它有机化学污染物，至少基本上被所述的凝胶所吸附，然后从所述水体的表面上除去凝胶。

20. 一种表面化学改性的无定形的硅胶吸附剂，它包括：

- (i) 具有孔直径为约 10 nm 和约 10 μm 孔的双峰孔径分布；
(ii) 每克硅胶的配位体负载量为约 7.5 mM 配位体；和
(iii) 堆密度为约 0.2 至约 0.25 g/ml。

21. 根据权利要求 18 的硅胶吸附剂，其中所述的配位体包括 3-巯基丙基三烷氧基硅烷。

说明书

采用经过表面处理的干凝胶进行离子分离

为供美国委派的管理处使用，由小企业管理局的政府拨款为本发明
5 提供一部分资金，所以美国政府对本发明拥有一定的权利。

本申请要求专利保护 1998 年 2 月 9 日提交的美国临时申请序号
60-074026 的优先权，又在此引入其全部公开内容作为参考。

技术背景及与现有技术的比较：

从溶液中除去金属离子最有效的方法，是先将离子吸附到固体的表
10 面上，在其充分吸附目标离子以后，然后分离或再生固体。可以以连续
操作的方式，将这种方法应用于水的净化，使水流过固体吸附剂的柱或
固定床。市售离子交换树脂就是这种方法的实例。本技术领域的最新发
展包括在各种无机和有机载体材料的表面上引入分子识别官能团物质
(即结合金属的配位体)，以便从本底离子中选择性吸附指定种类的离
15 子。在这个应用领域内研究的所有载体材料中，研究得最广泛的是合成
的硅胶。这是因为合成的纳米大小的二氧化硅在表面上含有大量的活性
硅烷醇基团，这些基团是引入结合金属的配位体所必须的，也是形成所
需的高表面积所必须的，以便迅速达到高吸附容量。

虽然基于在具有纳米孔隙的二氧化硅的表面上引入结合金属离子的
20 官能团的原理已经开发出许多现有技术，但所制备的二氧化硅-配位体
复合产物的特性可显著不同^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}，其视加工的方法而定。不同
的加工方法，都可从在多孔性和比表面积(每克二氧化硅的表面积)上
相似的硅胶开始，但却以产物具有显著不同的配位基团负载量而告终。
或二种复合物可包含相同量的官能团负载，但吸附效率却显著不同。由
25 于高界面应力以及在高应力下表面硅烷醇基团缩合反应的影响，对高表
面积二氧化硅的化学改性主要存在这些差异。界面张力在固体基质上产
生的应力是相当高的。根据下列假设，我们知道毛细管的应力与孔隙的
尺寸成反比。对于纳米大小的孔隙，应力可能在 100 Mpa 范围内。

孔隙尺寸 $\approx r$ ，表面张力 $=\sigma$

30 应力= 力/表面积

应力 $\approx \sigma r / r^2 \approx \sigma / r$

由于毛细管应力过大和表面上硅烷醇基团的缩合作用，可能发生结

构坍塌。收缩和随后的缩合反应不仅减少了表面积，而且还封闭了许多孔道，减少了大分子扩散到内表面的机会。

二氧化硅-配位体复合物表面形态的细节，决定了复合吸附剂的吸附效率，因为，高吸附效率要求下列条件：

- 5 (i) 有大量的孔隙，
- (ii) 在孔隙的表面上官能团（配位体）的负载量高，
- (iii) 有许多连接这些孔隙的敞开孔道；使目标离子容易达到和结合到孔隙的表面的配位体。

10 在制备二氧化硅-配位体复合物时，保持连接孔隙的敞开孔道，是最重要的挑战性任务，是达到高吸附性能所要求的。然而，因为孔道的敞开程度与传输物质的大小有关，所以复合产物互相连接的孔道的敞开性通常是不够的。在二氧化硅-配位体复合物中孔道敞开够或不够的最终检验，是其在吸附效率实验中的性能。

15 低密度的二氧化硅湿硅胶通常包含敞开孔隙的多孔结构。在这一类的敞开结构中，水能自由地流动，离子能够自由地扩散。因此能够迅速地靠近这些孔的所有表面。在水处理操作中，这种敞开的多孔结构会提高离子吸附的效率和速度。另外，这种敞开的结构是在整个表面上引入大官能团所必须的。没有敞开的结构，在制备二氧化硅-配位体复合物时官能团的引入，以及在处理操作中目标离子在这些配位体上的结合极
20 其缓慢，效率很低。对于特定离子的吸附，现有技术包括许多在多孔二氧化硅的表面上接枝各种配位基团的尝试。然而，由于效率低，这些配位体的负载量和吸附容量总是低于每克二氧化硅 1 mM^{8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16}。

25 在凝胶干燥过程中，由孔内弯月面表面张力产生的毛细管应力可能使具有纳米孔隙的材料收缩和破裂。在利用表面上硅烷醇基团的缩合反应进行交联时，收缩是不可逆的。为了减少收缩，已知的处理方法包括降低界面张力和将表面硅烷醇基团中发生的缩合反应降低到最小。凝胶的收缩会使孔道变窄，无论何时，只要可能都应防止。保持敞开结构的一种方法是用表面活性剂分子形成的胶粒支持孔结构来防止收缩。表面
30 活性剂分子还能有效地降低表面应力，降低收缩和表面缩合反应的推动力。

最近科学家们在美国能源部（DOE）西北太平洋实验室¹⁷（PNNL）

和密执安州州立大学¹合成具有中孔性的二氧化硅 (MS) 材料, 其中包含一些官能化的有机单层, 这些单体对从废液流中除汞是非常有效的。中孔性的二氧化硅材料是通过在含有表面活性剂胶粒的溶液中混合无机母体制备的。表面活性剂形成一种有序的胶粒结构。母体在常规结构的周围缩合, 形成连续的二氧化硅相。随后, 通过热或化学处理除去表面活性剂, 留下有序的纳米孔隙结构。还可参见例如美国专利 5, 622, 684; 5, 834, 391; 4, 981, 825; 5, 114, 691; 5, 672, 556; 5, 712, 402; 5, 726, 113; 5, 785, 946; 5, 795, 559; 5, 800, 799; 5, 800, 800; 5, 840, 264 和 5, 853, 886, 在此引入其全部公开内容作为参考。

如上所述, 中孔性分子筛 (M41S)^{18, 19} 类的合成, 首先是在 1992 年由在 Mobil R & D 的科学家们报道的 (参见例如, 美国专利 5, 145, 816; 5, 220, 101; 5, 378, 440), 在此引入其全部公开内容作为参考。他们采用阳离子型表面活性剂与溶液中的硅酸盐阴离子结合。季铵阳离子 (阳离子表面活性剂 S^+) 胶粒的组合是结构定向剂。表面活性剂形成一种有序的胶粒结构。它们与阴离子硅酸盐低聚物的强静电作用导致无机母体在常规结构的周围发生缩合作用, 形成连续的二氧化硅相。在 M41S 类的材料中, 有三种不同的成分: MCM-41 (六边形的)、MCM-48 (立方体的) 和 MCM-50 (层状的)。自从报道以后, 已开发出几种其它的合成方法, 其中包括各种电荷匹配和静电相互作用。在途径上的差别可由下列电荷匹配组合²⁰来表示: (a) S^+I^- 、(b) S^-I^+ 、(c) $S^+X^-I^-$ 、(d) $S^-M^+I^0$ 和 (e) S^0I^0 (产物被称作 HMS), 其中, S: 表面活性剂, I: 无机母体, X: 卤离子 (Cl^- 或 Br^-), M: 金属离子 (Na^+ , K^+)。

从复合物中除去表面活性剂导致形成中孔性的二氧化硅。表面活性剂既可通过焙烧也可通过溶剂萃取除去。在中孔性二氧化硅的表面水化 (增加表面硅醇 $Si-OH$ 的密度) 以后, 使孔的表面与巯基丙基三甲氧基硅烷结合。通过这种方法在中孔性二氧化硅的表面上引入配位体比与普通干硅胶的类似反应有效得多, 因为增加通过前者中的敞开孔道的途径¹。在 PNNL 开发的技术证明, 采用有表面化学改性的中孔性的二氧化硅作为吸附剂, 能将离子除去的效率提高到较高的水平。这种被称作在中孔性载体上官能化单层 (FMMS) 的新材料, 其分配系数 (在二氧化硅中的金属重量百分数/在溶液中的金属离子重量百分数) 高达 340000。在处理, 残余离子浓度为 ppb (十亿分之一) 水平。

虽然具有中孔性吸附剂的现有技术已经取得显著的进展，但生产操作性能尚需进一步改进，生产方法尚需进一步简化，才能满足更高的要求。

发明概述

5 本发明的一个方面，提供一种改进的表面改性的二氧化硅和一种生产这种二氧化硅的方法，其特征在于，利用化学方法，采用分子识别配位基团，使仍处在潮湿状态下的新生产（即已凝胶化，但未长时间老化）的二氧化硅凝胶进行化学改性。这种新类型的二氧化硅-配位体复合物，在本文中被称作表面化学改性的凝胶（CSMG），它具有特征的敞开孔结构以及特别高的表面配位体负载量，二者都是由于在制备过程中控制界面能和加工动力学引起的。与包括上述官能化的具有中孔性的二氧化硅在内的本领域的现有技术相比，本发明的产品，至少在以下方面不同：

- （1）组成：配位体的负载量高得多（例如，每克载体 7.5 mM），
- （2）形态：具有连接纳米孔隙的敞开孔道；在优选的实施方案中，
- 15 敞开孔道连接微米孔隙和纳米孔隙的，
- （3）吸附效率：负载的配位体大多数是可接近的，
- （4）加工效率：显著地减少了加工时间，
- （5）加工的溶剂系统：是对环境为良性的溶剂，
- （6）结构：无定形的，非晶态的。

20 根据在文献（17）中报道的计算方法，正如固态核磁共振（NMR）研究所指出的，非常致密的单层分布的表面密度，估计每平方米表面积为 5×10^{18} 个分子。根据作者的计算方法，本发明在二氧化硅表面上达到的配位体负载百分数接近 100 %。（计算是基于每克二氧化硅负载 7.5 mM 配位体进行的，对比表面积为 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅，该值是根据后面在特征数据部分所示的电子能量色散光谱（EDS）数据确定的。）另外，

25 利用本发明制得的 CSMG 表面上的配位体结合金属离子，其有效（迅速和完全）范围远远大于现有技术观测的范围。（采用使吸附剂与废液混合进行的一小时吸附实验表明，对于本发明，表面上配位体基团的利用率 $> 50 \%$ ，与其相比，现有技术 $\leq 25 \%$ ）。虽然不期望受任何操作理论的约束，但作者认为，在本发明的 CSMG 中，稠密的配位体基团无规则地分布在凸形的颗粒表面上，因而向外扩展，就结合溶液中的金属离子而言，更容易接近。

30

下表提供本发明的 CSMG 与现有技术的直接比较:

	对现有技术观测的范围	本发明 (CSMG)
配位体负载量	0.1~5 mM/g 二氧化硅	~7.5 mM/g 二氧化硅
吸附效率	0.1~2.5 mM 金属/g 二氧化硅	3~7.5 mM 金属/g 二氧化硅
形态 (孔尺寸的分布)	一种类型, 2~15 nm	双峰 (10 nm 和 10 μ m) *
附着配位体的反应时间	12~48 h	1~2 h
引入硫醇配位体的溶剂体系	氯仿, 甲苯, 苯	水和乙醇**

* 孔的一种标度 (~10 nm), 是二氧化硅胶凝过程自然产生的, 在某些文献中将它们称作“中孔”; 另一些微米大小的敞开孔是加入一种不溶解的液体和一种控制孔大小的适宜的表面活性剂人工产生的, 除了中等孔以外, 某些现有技术, 参见例如美国专利 5, 622, 684, 还包括结构上的中孔, 然而, 这些孔比骨架限定的中孔只大 1-2 个数量级. 在本发明中, CSMG 的孔隙率为约 90 % (体积), 微孔的容积低于总孔容的约 10 %.

** 加工用的溶剂组合物, 对配位体基团的选择是特定的; 也可采用其他的组合, 例如水+甲醇和水+四氢呋喃 (THF), 视配位体基团的分子组成而定.

本发明的另一个方面, 还涉及采用本发明的方法, 生产表面化学改性的二氧化硅胶凝 (CSMG). 本发明的另一个方面, 是针对 CSMG 从含金属或非金属 (例如有机的) 杂质的液体中除去这类金属或非金属杂质的应用. 本发明还提供制备 CSMG 的具有纳米大小敞开孔隙的湿硅胶母体的方法.

因此, 本发明提供一种制备新类型材料—表面化学改性的凝胶 (CSMG) 的方法, 这类材料适合从水物流中, 例如由去污和退役产生的水物流中除去重金属废物, 以及除去例如大的石油泄漏或化学泄漏所产生的有机废物. 资源保护和回收条例 (RCRA) 涉及的重要金属离子包括汞 (Hg^{2+})、银 (Ag^+)、铅 (Pb^{2+})、镉 (Cd^{2+}) 和铜 (Cu^{2+}). 某些废物处理设施, 例如, DOE 的武器联合企业 (Weapons Complex) 就是要符合这样的要求, 即对于某些金属, 规定了非常低的水平 (例如 0.004 mg/L

的银)(美国能源部,混合废物集中区(mixed Waste Focus Area),基本技术成果(Technical Baseline Result),1996)。这需要有一些超出市售离子交换和专用吸附剂系统的技术。本发明能将硫醇官能团附着到表面上来,合成 CSMG。这种材料在吸附汞离子方面效率特别高。据信高效率是由于三个因素引起的:表面积大、硫醇基团的负载量高和 HgS 的溶度积常数低($K_{sp}=1.6 \times 10^{-52}$)。由于 Ag_2S 、 PbS 、 CdS 、 CuS 的 K_{sp} 低(分别为 6.69×10^{-50} 、 9.05×10^{-29} 、 1.40×10^{-29} 、 1.27×10^{-36}),这种 CSMG 吸附 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 与吸附 Hg^{2+} 同样有效。

本发明还提供一种方法,它使分子识别配位体基团在表面积非常高和孔隙率高的硅胶表面上的附着最佳化。在这种方法中,根据溶度积常数值(K_{sp})选择有效的官能团。这些 CSMG 材料可采用价格极低和很容易加工的基本材料制造,在商业上是可行的。这就能在较好的成本效率下,非常有效地分离废液物流中有毒的重金属。在许多其它领域中,这些吸附剂还适合一些非常有价值的应用,其中包括反应催化在内,如本领域所熟知的,其中官能化的配位体基团具有催化活性或能吸附显示催化活性的金属离子,以及满足例如 DOE 武器联合企业废物处理设施之类的特殊工业需要。

因此,根据本发明生产表面化学改性的硅胶的方法,包括以下步骤:

(a) 使硅溶胶溶液胶凝,生成湿硅胶;

(b) 使硅胶在温度约 40°C 至约 80°C 下保持潮湿状态,以制得一种具有纳米孔隙的湿硅胶,在该凝胶结构中具有许多敞开的孔道,在其表面上具有许多硅烷醇(Si-OH)基团;和

(c) 采用例如巯基烷基三烷氧基硅烷,或其它具有分子识别功能的配位体基团,在胶凝过程中与二氧化硅母体反应(单相方法),或在胶凝以后与具有纳米孔隙的湿硅胶反应(二相方法),以引入对选择性吸附和/或对反应催化有效的官能化的基团,优选在醇的水溶液介质中、在惰性气氛和在提高到约 40°C 至约 80°C 的温度下,使配位体官能团,例如巯基烷基三烷氧基硅烷的官能团缩合,并与表面上的硅烷醇基团反应,从而制得表面化学改性的硅胶;和

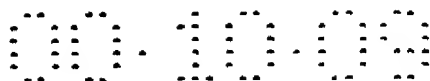
(d) 在需要时,干燥表面化学改性的硅胶。

如下所述,本发明制备的 CSMG 的不寻常的特性,是由于在本发明中采用几种新加工方法的结果。将配位体基团的引入与硅胶的制备集成

起来。根据本发明的一个实施方案，在胶凝反应过程中，配位体基团与二氧化硅中的硅烷醇基团发生反应（单相方法）。在另一个实施方案中，配位体基团与新鲜（即在胶凝后基本上没有老化的）湿硅胶的反应是在胶凝反应之后进行的（二相方法）。就采用湿凝胶的这二个实施方案而言，孔隙中的溶剂防止了表面应力引起的收缩，并在加工过程中保持多孔性和敞开的结构。此外，在胶凝和引入配位体的过程中，采用水和配位体专用助溶剂的混合物作为溶剂系统。在下面给出的实施例中，采用乙醇，一种低表面张力的液体作为助溶剂来引入巯基丙基三甲氧基硅烷。采用如乙醇之类低表面张力的助溶剂显著地降低了改性二氧化硅颗粒的界面能，因此有助于防止或减少孔隙坍塌。

保持敞开的孔道结构以及由助溶剂降低界面能，不仅能改善 CSMG 产品的吸附特性，而且还能显著地简化加工方法。孔道敞开和表面能的降低能使配位体分子迅速地扩散。如上所述，通过微孔的引入能使进一步加速迅速的扩散。此外，在本发明中，CSMG 的加工不需对二氧化硅的表面进行预处理。新鲜的湿凝胶在包含许多能与配位体基团强烈反应的表面硅烷醇基团。与新制备的湿凝胶相反，老化的和干燥的硅胶，由于长时间脱水，没有足够的活性硅烷醇基团。在本发明中，将配位体的引入与湿硅胶的制备集成起来，消除了现有技术其它方法固有的长时间干燥（脱水）和重新水化（水合）的步骤。在下表中，将 CSMG(二相)方法与制备具有中孔性的二氧化硅-配位体复合物的方法进行比较清楚地说明了这一点。

二氧化硅载体基质		采用 S ¹ I ⁻ 的 MCM-41	采用 S ¹ X ¹ I ¹ 的 MCM-41	采用 S ⁰ I ⁰ 的 HMS	本发明的溶胶-凝胶
具有纳米孔隙的二氧化硅的制备	初始材料	二氧化硅母体 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$	原硅酸四乙酯 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$	原硅酸四乙酯 $C_nH_{2n+1}NH_2$	原硅酸四乙酯, 胶体二氧化硅, 或 Na_2SiO_3
	溶剂	水	水	水+乙醇	水+乙醇
	加工条件	在 100℃ 下热处理 6d, 或在环境条件下老化 7d	在环境条件下搅拌 7d	在环境条件下老化 18h	在 60℃ 下搅拌 2h, 在 60℃ 下短时间老化
	焙烧	630℃, 4h (加热速度 2℃/min)			
	或溶剂萃取				
表面改性		PNNL 技术	MSU 技术		
引入巯基丙基三甲基硅烷	二氧化硅的水化	采用无离子水回流 3-4h		HMS 在真空和 100℃ 下干燥在甲苯中采用 MPTMS 回流 48h	湿硅胶与 MPTMS 在乙醇水溶液中, 在氮气流和 60℃ 下搅拌 2h
	缩合	在甲苯中采用 MPTMS 回流 4h 可能需要过夜搅拌和干燥			
	溶剂	氯仿、甲苯、苯 (对不同的方法和不同的负载量)			水+乙醇



附图简述

图 1 是根据本发明的已吸附银的吸附剂的 EDS 光谱。

图 2 全是根据本发明的材料的 IR 光谱：(A) 硅胶；(B) 巯基官能化的硅胶；和 (C) 吸附银 (Ag^+) 以后的巯基官能化的吸附剂。

5 图 3、4、5 和 6 是根据本发明的呈双峰孔大小分布的硅胶的扫描式电子显微镜 (SEM) 照片，放大倍率为 556X、1112X、2225X 和 4450X。

发明详述

在本发明中，硅胶是从原硅酸四乙酯 (TEOS)，或胶体二氧化硅 (例如 Ludox)，或离子交换的硅酸钠得到的母体溶液制备的，将表面
10 单层官能化的配位体基团的引入与硅胶的制备集成起来 (即在胶凝过程中，或就在胶凝之后凝胶老化之前反应)，从而制备根据本发明的 CSMG。为了拥有引入单层和降低凝胶收缩的低界面张力的兼容性介质，可根据配位体官能团的组成，选择一种专用的溶剂系统。选择官能团和包括溶剂系统在内的 CSMG 的加工条件，将规定最终产品的吸
15 附效率。达到高吸附效率可以利用以下因素：(i) 目标离子在表面上的化学吸附；(ii) 大表面积；(iii) 敞开的孔结构；将更详细地叙述其中的每一种因素。

(i) 目标离子在表面上的化学吸附

改性凝胶表面的化学性质，使目标离子在表面上形成化学的而不是
20 物理的结合。采用配位体官能团改性，会提高金属离子对二氧化硅表面位置的结合能。提高结合能会按指数降低溶液中残留离子的平衡浓度。例如，在室温下，将残余离子浓度从 ppm (百万分之几) 降到 ppb (十亿分之几) 需增加约 17 kJ 的结合能。采用有所选择的官能团将凝胶的表面化学改性，能有效地增加使金属离子与凝胶表面结合和使金属离子
25 在水中溶剂化的能量差，结合能的这种增加，将导致在吸附平衡状态下残余金属离子浓度 (残余浓度改变一个数量级约 6 kJ) 的显著降低。可以采用离子配位体溶度积常数 (K_{sp}) 数据，作为选择适宜官能团以控制残余离子浓度的直接依据。

(ii) 大表面积

30 低密度 CSMG 可接近的表面积非常大。因为二氧化硅颗粒具有纳米大小，低密度凝胶的表面积为约 800 至约 1000 m^2/g 。比粒度为 $1\mu\text{m}$ 或更大的普通离子交换吸附剂的表面积高 2 个数量级。表面积的这种

增加，导致任何界面反应的反应速度按比例地增加。此外，一旦负载官能团，大表面积就导致较高的容量。下面所述的实验结果清楚地证明表面改性的纳米大小的凝胶的这一突出优点。本发明控制胶凝过程来产生理想的凝胶形态，即具有许多反应性的硅烷醇（Si-OH）基团（为在表面上引入官能团）的大表面积。特别是在胶凝反应之后，将老化限制在仅仅很短的时间内，通常为约 30-60 分钟，足以进行二次结合形成，但对发生任何显著程度的交联或其它的孔隙坍塌反应来说，时间都太短。

在胶凝反应中，首先迅速形成结构骨架（长链结合物），同时增加粘度和使附加结合形成减慢。胶凝反应之后的老化，能够进行交联（形成局部的闭环结合物）。形成小的环形结构提高了凝胶的机械强度，但也封闭了某些敞开的孔道。在应用领域，一般要求机械强度高和孔道敞开。因此在本发明中，控制加工条件来得到最佳形态：一种强度好而且又敞开的凝胶结构。

15 (iii) 敞开的孔隙结构

为了在低密度二氧化硅凝胶的表面上引入官能团，同时又处在湿状态，就必须控制凝胶的形态，将溶剂系统的表面张力减小到最小，以便保持大表面积和大量敞开的孔道。用表面张力低的溶剂代替水可减少收缩。文献报道²¹还指出，在干燥之前使表面上的硅烷醇基团与有机分子反应，能保持敞开的孔结构。在本发明的湿凝胶方法中，孔隙充满了不可压缩的液体，它们支承毛细管的应力。在湿硅胶的表面上引入 HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃(MPTMS)，是通过采用溶剂混合物（水和乙醇）降低表面张力进行的。

其它微米大小的敞开孔隙，是加入一种不溶性的液体和一种适宜的表面活性剂以控制孔的大小而产生的。预期由这些人工作产生的孔道连接纳米范围的二氧化硅孔隙，以进一步提高吸附速度和效率。

复合物的特征和吸附容量

本发明的 CSMG 吸附剂材料，基本上是粒度约 10 nm 的初始颗粒的紧密填充的类 fractal 结构。本发明制备的复合物的堆密度为约 0.2 至 0.25 g/ml（采用 Quatachrome 汞测孔计测定）。在引入配位体基团之前，二氧化硅比表面积为约 600 至 1100 m²/g。二氧化硅的骨架密度采用氦液体比重计（测微学，比重计 AccuPyc 1330）测定。比表面积是由气

体吸附方法测定的（测微学，双子座（Gemini）表面积分析仪）。其它的性质根据下面的一组方程式估计：

$$\text{孔体积} = (1/\text{堆密度}) - (1/\text{骨架密度})$$

$$\text{孔度} = 2 \times \text{表面积} / \text{孔容}$$

5
$$\text{孔隙率} = (1 - \text{堆密度} / \text{骨架密度}) \times 100\%$$

由于在性能鉴定之前，在干燥过程中凝胶收缩程度的不同，所以估计的结果存在着差异。

在表面反应完成时，用水将 CSMG 洗涤几次，置换溶剂混合物。可以进行二种类型的特性鉴定。第一种是证明，MPTMS 已经在二氧化硅表面上成功地形成单层。这是采用核磁共振（NMR）、红外（IR）和 EDS 光谱进行的。成分分析表明，硫在 CSMG 表面上的相对浓度与 MPTMS 与二氧化硅的比例以及反应时间有关。正如所预料的，MPTMS 与二氧化硅的比例越高，反应的时间越长，在表面上的硫醇基团就越多。这也改进了重金属的吸附。在附图 1 和 2 中可以看到结合的变化。

15 对有代表性的吸附银的试样，还进行了 EDS 和 IR 光谱分析。EDS 光谱（图 1）清楚地表明硫和银的存在。在图 2 中示出三种形式的硅胶的 IR 光谱。上部的曲线(A)是未处理的硅胶。在 1089 cm^{-1} 和 3430 cm^{-1} 的强吸收带分别是由于表面上 Si-O-Si 和 O-H 的拉伸振动产生的。将此与官能化的吸附剂光谱曲线 B 进行比较。这里的谱带 2924 cm^{-1} 、 2565 cm^{-1} 、 1454 cm^{-1} 和 688 cm^{-1} 分别相应于 CH_2 、SH、 CH_2S 和 $-(\text{CH}_2)_3-$ ，它们表明，MPTMS 已结合到二氧化硅的表面上。最后，在吸附银离子以后（曲线 C），在 2565 cm^{-1} 的谱带消失，在 1384 cm^{-1} 的谱带是由新生成的 Ag-S 键形成的。这清楚的证明，银离子已结合到吸附剂表面的硫醇基团上。

25 由于采用所公开的方法，配位体的表面覆盖率可达 100 %，所以本发明可通过控制反应化学计量比和反应动力学，能使配位体基团覆盖整个表面范围（从 0 到 100 %）。降低反应程度（低反应产率）或降低配位体的初始浓度（较长的加工时间），可获得部分的覆盖。在反应产率低或加工时间长的制约下，对每一种配位体基团，本发明的表面覆盖率的实际下限范围是由生产产品的成本-效率确定的。

30 第二种特性鉴定是测定 CSMG 对金属离子的吸附效率和容量。在用 CSMG 处理的前后，可用原子吸收光谱测定金属离子的浓度。

净化效率可用金属离子在 CSMG 和平衡溶液之间的分配系数(即 CSMG 中离子的重量 % 除以溶液中剩余离子的重量 %) 来表征。分配系数在低吸附浓度下仍然是个常数, 等于平衡常数。在中等到高吸附情况下, 分配系数是吸附浓度的函数, 分配系数应说明其浓度范围。

5 可采用下面的方法来评价根据本发明的 CSMG 的吸附效率。

为了测试吸附剂净化被金属污染的水的能力, 在室温下进行了分批吸附实验。将按照下面实施例 2 生产的 10 mg 吸附剂, 与 50 ml 初始浓度为 5-10 ppm 的金属离子溶液搅拌 30 分钟。处理前 ($C_{\text{初始}}$) 和处理后 ($C_{\text{平衡}}$) 的金属离子浓度是由原子吸收光谱测定的。结果示于下表中。

10

	$C_{\text{初始}}$ (ppm)	$C_{\text{平衡}}$ (ppm)	在平衡时的吸附量 mg/g	分配系数 (mg/g 固体) / (mg/g 溶液)
Ag^+	7.2	0.002	35.99	17,995,000
Pb^{2+}	6.5	0.028	32.36	1,155,714
Hg^{2+}	6.6	0.004	32.98	8,245,000
Cu^{2+}	6.6	0.012	32.94	2,745,000

吸附剂吸附金属离子的容量, 随溶液的 pH 值发生明显的变化。对于负载硫醇的 CSMG, 预期吸附容量会随溶液 pH 的增加而升高。对于本

15

发明的 CSMG, 进行了下列实验, 以测定相应金属离子在三个 pH 下的吸附容量。

为了测试吸附剂的最大吸附, 将 140 mg 相同的吸附剂与调节到 pH=3 的 200 ml 相应金属离子的溶液, 在下表指出的金属浓度下混合 1h。在处理前 ($C_{\text{初始}}$) 和处理后 ($C_{\text{最后}}$) 的离子浓度, 是由原子吸收光谱测定的。

20

	$C_{\text{初始}}$ (ppm)	$C_{\text{最后}}$ (ppm)	吸附量 (mg)	容量 (mg/g 吸附剂)
Ag^+	970	475	99	707
Pb^{2+}	1130	953	35.4	253
Hg^{2+}	904	388	103	737
Cu^{2+}	930	760	34	243

据信这是对二氧化硅基吸附剂所报道的最高金属离子吸附。

有代表性的应用

应用 1. 废水处理

每年约有 10000t 汞作为工业废物排入水或地面系统中。大部分分
 5 离作业都需要从水溶液中分离汞离子。由于汞离子具有高毒性，在处理
 后的水中的允许离子浓度非常低。与其它的吸附方法相比，采用本文所
 述的新型 CSMG，基本上降低了达到所需低浓度的成本。另一方面，根据
 本发明，1 加仑的 CSMG 可处理高达 30000 加仑的废水，将汞浓度从 ppm
 降到 ppb。吸附容量实验表明，根据本发明的 1 g(干重)CSMG 基质，在
 10 酸性条件下可吸附 0.7 g 汞。从吸附实验结果和容度积常数数值可以看出，
 本发明的 CSMG 对处理包含银 (Ag^{2+})、铅 (Pb^{2+})、镉 (Cd^{2+}) 和铜 (Cu^{2+})
 的废水也是有效的。在包括制造电池、计算机和胶片在内的各种工业中，
 所有这些离子都是主要的污染物质。可采用 CSMG 回收使用或进行废物
 净化。

15 应用 2. 贵重或稀有元素的提取

贵金属和痕量元素通常以非常低的浓度存在。传统方法的一项主
 要费用，是从低浓度的原料溶液中提取这些贵金属和痕量元素。在许
 多情况下，高浓度的准备和随后提取物的纯化，也是这些材料成本高的
 原因。可采用 CSMG 将低浓度 (ppm 水平) 的金属离子选择性地提取
 20 到其表面上。由于其表面积大，CSMG 的吸附量，几乎可等于其自身的
 重量 (见吸附实验结果)。因此，可采用 CSMG 显著地降低这些材料的
 浓度和纯化成本。

应用 3. 饮用水的净化

在亚洲和其它地方，迅速的工业化和人口增长，已经危及饮用水的
 25 供给和饮用水的质量。由于污染控制的效率低和水消耗的明显增加，在
 供给质量合格的饮用水方面，一些城市现已面临危机。人们提出的解决
 方案，是将供水分成二个系统；一个供给饮用，另一个供其它用途。同
 样可采用本发明的 CSMG，净化制备瓶装饮用水所使用的水。在某些地区，
 瓶装水的成本高于汽油的价格。由于 CSMG 的离子吸附效率和离子吸附
 30 容量高，所以可采用它来净化饮用水。

应用 4. 电子工业用溶剂的纯化

微电子加工已成为世界范围内增长最快和最有利可图的企业之一。

由于在装置微型化方面的惊人进展，微电子产品所用的每单位材料具有最高的价值。因此微电子工业能够消耗许多高技术和高成本的材料。在微电子加工中，对所用溶剂的一项重要要求是高纯度。特别是溶剂中的离子浓度必须符合非常严格的标准。目前的残余离子允许标准正在从低
5 于 ppm 水平降到 ppb 水平。因此在半导体加工的极端情况下，溶剂可能需要就地纯化，除去在其运输过程中产生的污染物质。由于 CSMG 具有比较容易处理的性能，所以将溶剂中的离子水平从 ppm 降到 ppb 是很容易达到的。

应用 5. 分析化学中的预浓缩和色谱分离

10 可采用 CSMG 吸附剂提高一种特定离子或一组离子的吸附量。离子在 CSMG 吸附剂中和在溶液中的大浓度差，提供了在分析化学中应用的机会。许多分析测试只使用一点点试样量。当感兴趣的离子浓度太低时，其量可能检测不出来。在采用 CSMG 预浓缩离子时，甚至只分析少量的试样也能准确地测定离子的浓度。而且，由于 CSMG 的吸附容量高，使
15 它成为高效液体色谱分离方法理想的填充基质。一根短的 CSMG 柱，可以有效地分离分配系数不同的离子。

因此本发明提供一种新型的化学改性的硅胶基质 (CSMG)，在其表面上或孔的表面上引入单层的配位体基团 (例如硫醇)。为形成用于制备湿硅胶的硅溶胶溶液的初始二氧化硅材料，可以是例如一种烷氧基硅
20 烷，特别是四乙氧基硅烷 (TEOS)、胶体二氧化硅母体 (例如 Ludox) 或硅酸钠。当凝胶仍处在潮湿状态下时 (二段)，或在胶凝反应过程中 (一段)，采用例如巯基丙基三甲氧基硅烷进行凝胶的表面改性。CSMG 的吸附效率比用中孔性的二氧化硅制备的材料更好。本发明的 CSMG 不仅比具有类似组成的吸附剂更加有效，而且还可用效率高得多的方法进行生
25 产。采用上述的方法生产 CSMG 基质的成本比任何其它可比较的基质的成本低许多倍。对于任何具体的应用 (例如废水的处理)，较低的成本都具有明显的优点。

采用上述溶胶-凝胶方法制备的硅胶，通常含有颗粒粒度为约 10 nm 的紧密填充的初级颗粒。结果，由这些初级颗粒填充的凝胶的结构，
30 由具有相似尺寸的敞开孔道 (颗粒内部孔道的尺寸主要为约 10 nm) 组成。为了便于和加速大质点向这些细小的孔道中或通过这细小的孔道扩散，可在胶凝过程中，人工地产生较小容积 (例如占总孔容的

约 10 %) 的第二批微米大小的孔道, 使较细 (~ 10 nm) 的孔道互相连接。可采用一种不溶解的液体 (例如氯仿) 和一种表面活性剂 (任何阴离子类型的, 例如硫酸酯、磷酸酯和肥皂等) 产生这种互相连接的结构。采用表面活性剂是为了将不溶解的溶剂相之间的界面能降到最小, 其量应远远低于形成胶粒所需的量 (即表面活性剂的浓度要比临界胶粒浓度低得多, 以避免胶粒的生成), 就像在现有技术仿形方法中所采用的一样。

就像上述应用实例所说明的, 本发明提供采用 CSMG 作为重金属离子的优良吸附剂的纯化液体, 例如废水和水溶剂或非水溶剂。采用根据本发明生产 CSMG 的方法, 制备 CSMG 产品, 能够达到下列目的:

- 提高 CSMG 材料的强度
- 通过加工参数控制结构-性能之间的关系
- 使反应动力学最佳化
- 提高加工效率
- 在凝胶表面上引入其它有选择性的官能团
- 开发回收被吸附金属的技术

这些目的与新型 CSMG 产品的质量、成本和加工方法有密切的关系。现在将更详细地说明新型 CSMG 材料的某些性质和特征。

1. CSMG 材料的强度

硅胶的孔隙率是非常高的 (约 90 至 97 %)。交联度非常低。二氧化硅颗粒中有无数的孔道, 而且是敞开的。这些特征起迅速和强烈吸附离子的作用。然而, 由于同样的原因, 对于某些领域的应用, CSMG 的机械强度可能太低。特别是大规模的工业操作, 可能很难处理不结实和易碎的基质。特别是在吸附了有毒的金属离子时, 从 CSMG 基质上脱落的细颗粒可能是应用过程中所关心的。硅胶的老化会增加交联度和提高材料的强度。然而, 如上所述, 必须控制交联度, 使得不能封闭孔道。如下所述, 采用较浓的溶胶提高密度也会有效地增强凝胶结构。由于这种浓溶胶系统的胶凝过程要快得多, 因此必须调节反应动力学。

可通过例如考虑多孔二氧化硅的体积模数, 来提高湿凝胶的强度。多孔二氧化硅的体积模数可由式 $K=K_0(\rho/\rho^0)^n$ 表示, 式中 (ρ 是密度, K_0 是在标准密度下的模数, n 为约 3 至约 4), 将堆密度从 0.1 增加到约

0.25, 模数会增大到约 15 倍。除了密度以外, 在干燥前和干燥后的凝胶强度取决于许多动力学因素, 例如老化、催化和反应速率等。凝胶的生成动力学将决定反应程度和凝胶的初始微观结构, 这是影响 K_0 的二个重要因素。也可控制胶凝的动力学进一步提高 K_0 。

- 5 增加湿凝胶强度的其它技术包括采用浓溶胶溶液和/或层状的硅酸盐。

浓溶胶溶液

迄今, 在用于制备凝胶、TEOS、胶体二氧化硅和硅酸钠的所有系统中, 初始溶液的二氧化硅含量都低。为了增加最终密度, 在发生胶凝之前, 例如通过蒸发溶剂来提高固体的浓度以将二氧化硅的含量提高到所需的水
10 平(例如 > 约 15 %, 例如约 20 %)。溶剂的蒸发既可在高温下进行, 也可在减压下进行。这二种条件之间的选择是基于它们对高浓度溶胶胶凝动力学的影响。例如, 为了防止过早的胶凝, 低温(例如低于室温)和/或减压蒸发可能是必要的。

- 15 层状硅酸盐

也可通过向初始溶液中加入细颗粒粘土(层状硅酸盐), 来提高固体的含量。在过去, 曾采用层状硅酸盐强化气凝胶, 同样也可采用层状硅酸盐强化本发明的 CSMG。优选采用粒度约 20 至 30 μm 的粘土。根据早期的实验, 加粘土制备的气凝胶大大地提高了机械强度。而且, 粘土分子的板形几何形状提供一种通过采用控制板形分子取向以明显
20 改变不同方向上物理性质的手段。由粘土和聚合物制备的纳米大小的复合物证明, 在热稳定性、热膨胀系数和降低气体渗透作用方面均有极大的改善。向 CSMG 中加入层状硅酸盐, 将防止在吸附过程中颗粒脱落造成的损失。

- 25 表面改性和交联剂

也可采用表面改性提高凝胶的强度。由于具有纳米孔隙的二氧化硅表面的官能团代表着大部分基质, 所以它们的改性也会导致整体性质的改变。另外, 配位体基团的数量和它们之间的排斥, 使疏醇基团的缩合变慢。已经清楚, 采用表面彻底甲基化的方法制备的气凝胶, 能耐得住
30 在干燥过程中在环境条件下产生的毛细管应力⁶。在表面上引入 3-巯基丙基-三甲氧基-硅烷分子具有类似的增强作用。随着表面上单层负载量的增加, CSMG 的机械强度也有提高。可以采用其它多官能低聚物(例如,

三-[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]异氰尿酸酯)交联 CSMG 来提高强度。筛选低聚物分子的大小和立体化学,使在 CSMG 表面上引入它们不会阻碍目标金属离子的扩散。

2. 通过加工控制结构-性质的关系

5 如上面所指出的,生产 CSMG 的大部分成本是在材料加工方面。CSMG 材料的性质,和由其引起的性能与加工条件有密切的关系。为了生产最有效的(操作性能/成本)CSMG,要确定 CSMG 材料结构-性质以及形态-加工之间的关系。例如,这可通过采用例如横向电磁场(TEM)、NMR 和/或 IR 鉴定颗粒表面改性的加工条件来进行,以确定表面改性方案的效果。

10 必须非常仔细地监测由 TEOS、胶体二氧化硅和硅酸钠制备凝胶的加工条件。在这些系统中,产生多孔性的正是溶剂。高孔隙率的材料机械强度较差。在干燥过程中,由孔中弯月面的表面张力产生的毛细管应力可以使材料收缩和使其破裂。对于纳米大小的孔隙,应力范围为每平方英寸 100 磅。在根据本发明的湿凝胶方法中,孔中充满了不可压缩的液体。由于液体的压缩率低,所以毛细管应力会引起非常小的收缩。然而,在干燥过程中,液体转变成可压缩性高的蒸气,应力往往使孔隙坍塌。由于孔隙坍塌引起的收缩,会降低孔隙率,并可能封闭一些敞开的孔道。因此,凝胶的加工条件,可能在很大程度上影响随后表面改性的效果。

20 虽然对普通硅溶胶的胶凝作用所涉及的化学和动力学了解得很多,但对这些参数随溶剂含量、二氧化硅密度、温度和 pH 变化而变化的情况却了解得还不够详细。然而,通过采用表面张力低的溶剂混合物、浓溶胶溶液和/或较低的温度控制胶凝动力学,可以控制反应的速度,使凝胶的形态和加工过程最佳化。如上所述,可以采用层状硅酸盐增强凝胶。然而,必须小心地进行,使这些加入的成分不能改变改性反应的效果。

30 采用一系列的控制实验和特性鉴定工作,可以很容易地查明加工条件对 CSMG 总吸附效率的影响。然后了解包括吸附程度、吸附速度、物理(例如温度)和化学(例如 pH 和其它离子种类等)环境对吸附的影响在内的广义吸附效率的测定以及其它干扰因素。

3. 反应动力学的最佳化

硅溶胶-凝胶系统在加工中的一个重要优点是，采用调节 pH 值的方法，可以很容易地控制胶凝动力学。对于工业产品，更快的反应通常可使加工时间缩短，固定（加工）成本也越低。当然，还必须使胶凝过程进行得缓慢，足以使其它加工步骤能够跟上胶凝过程。控制胶凝动力学是重要的，因为硅胶的微观结构和机械性能是由胶凝动力学规定的。由于表面改性的效果对硅胶的性质，从而对硅胶的加工十分敏感，所以还要求反应动力学最佳化。

配位体基团在硅胶表面上的负载反应以及随后的处理一般需要花二、三个小时。为使表面改性反应速率最佳化和/或在合理的反应时间内达到较高的负载百分率，反应速率、反应温度、pH 和初始凝胶的形态是可控制的因素。较高的官能团负载量对提高吸附效率是有效的，在某些情况下，还提高了 CSMG 的强度。

4. 加工效率

工业方法与实验室方法不同，它必须处理非常大量的材料。因此，在实验室忽略的许多问题在放大过程中必须适当地解决。例如，VOC（挥发性有机化合物）、溶剂回收、火灾、废物处理和废料的再利用全是工业加工的重要问题。由于 CSMG 是由低密度凝胶制备的，所以用于反应和洗涤的溶剂体积比产品的实际体积大几倍。即使可以采用比较安全的乙醇代替苯，加工所需的溶剂量在大规模生产中可能仍然存在问题。然而，本领域的技术人员，能够设计一种有效的加工系统，使上述所有的加工问题都能令人满意地解决。

半连续方法可以采用间歇方法所用的条件。特别是调节各个成分的反应速率，使其与本方法材料的流动同步。在连续方法中，大部分生产是用挤出机进行的。挤出机可以有許多不同的区域，每一个区域要设计成用于不同的反应。

5. 其它选择性官能团的引入

初期的研究是在硅胶的表面上引入巯基官能团。通常与硫离子沉淀的金属离子（溶度积 K_{sp} 低）被完全吸附。通过测定不同离子对的溶度积值，可以设计其它新的表面改性方案。可以利用 K_{sp} 和键能选择引入 CSMG 中的适合的官能团。正如上面所解释的，对于一种特定的离子，溶度积常数（ K_{sp} ）是选择什么类型官能团的直接指示。可以采用沉淀物或络合物离子的键能估算吸附的效果。因此可以计算吸附的自由能和估

算分配系数 K_p (表面离子浓度/残余离子浓度)。由于在大多数情况下, 只有非常稀的溶液才能采用 CSMG 处理, 所以可采用理想溶液的方案得到熵。对于被吸附在表面上的离子, 可采用二维晶格模型 (lattice model) 计算熵。

- 5 在定性分析中, 可用一种共同的离子选择性地沉淀一组离子; 同样, 在硅胶表面上引入的官能团, 可以选择性地吸附一组所需要的反离子。根据传统的 (分离溶液中离子的) 定性分析化学, 可以选择一种辅助的官能团的方法除去离子。成功地引入新的官能团会扩大产品 CSMG 的应用, 也会简化采用 CSMG 净化水或溶剂的方法。例如, 在要用一次通过的柱时, 可采用由具有不同官能团的 CSMG 填充的多区柱以达到全面的净化。

因此, 作为有代表性的适宜官能团的配位体的实例, 可提到包括如 3-巯基-(一-或二)-烷基(二-或三-)烷氧基硅烷之类的硫醇, 例如 3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷; 胺类, 例如 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙二胺一-, 二-, 三-或四-乙酸酯及其二硫代氨基甲酸酯衍生物, N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺及其三乙酸三钠盐; 酰受类, 如甲壳质及甲壳质衍生物, 例如壳聚糖; 等等。也可采用例如 1-亚硝基-2-萘酚、5-硫代二甲基异酞酸盐之类其它已知的螯合剂, 例如 8-羟基喹啉 Na 盐; 以及本领域众所周知的离子交换树脂也可作为向本发明的 CSMG 吸附剂提供官能团的配位体。关于这一点, 在所附参考文献表中的参考文献^{23, 29}已经提到, 它们构成本申请的一部分, 在此全部引入这些参考文献作为参考。

6. 从废液流中回收金属的技术

- 25 CSMG 在饱和时的高吸附容量 (约 0.7 g Hg/g CSMG) 为在废水处理之后从 CSMG 中回收金属提供了机会。至少有二个方案可用于从 CSMG 表面上除去金属离子。一个是通过改变溶液温度和/或 pH 来改变被吸附金属离子的分配系数。所用 CSMG 材料的再生以及回收被吸附的金属离子, 可采用例如浓 HCl 溶液进行。这将显著提高溶液中金属离子的浓度, 导致 CSMG 表面的再生。再生的材料将保持高吸附容量, 而且甚至在几个循环之后仍然有效。使 CSMG 在热碱液中溶解也会导致金属离子与 CSMG 表面的分离。金属离子在从 CSMG 表面上释放以后, 可通过化学反应或

电解将金属离子还原成金属。在采用回收方案时，CSMG 废水处理联接了利用重金属材料的完整循环。

根据上述的详细原理，公开下面的实验方法，仅仅作为实现本发明的实施例。本领域的技术人员可以理解，根据公开的原理和实例，在工作原理和权利要求的范围内，在本发明的实施中可以进行许多改变。

实施例 1: 采用二相加工从 TEOS 生产 CSMG

从 TEOS、H₂O、乙醇和 HCl 制备二氧化硅溶胶，总摩尔比例为 1: 2: 4: 0.0007。在 60℃ 下将 TEOS、H₂O、乙醇和 HCl 的混合物搅拌 2 小时，加入 NH₄OH 溶液和可变量的水，将 pH 调节到 6-7，使混合物胶凝。胶凝通常在几分钟内进行。制得的湿硅胶在 60℃ 下短时间（约 30 至 60 分钟）老化，用乙醇和水分别洗涤。

将 50 g 湿硅胶与可变量（视所需的配位体负载的 % 而定）的 3-巯基丙基三甲氧基硅烷的混合物加入反应容器中，反应器中装有搅拌器、加热罩、温度计和氮吹洗系统。采用水和乙醇溶液作为反应介质。根据在混合物中所需的配位体量，应调节在这种混合溶剂中的乙醇量。将反应混合物加热到 50-60℃，保持 1-2 小时。在冷却到室温以后，将产品过滤，并相继用乙醇和水彻底洗涤。

实施例 2: CSMG 的单相加工

从 TEOS、H₂O、乙醇和 HCl 制备硅溶胶，总摩尔比例为 1: 2: 4: 0.0007。将 50 ml 硅溶胶与可变量（视所需的配位体负载的 % 而定）的 3-巯基丙基三甲氧基硅烷的混合物加入反应容器中，反应容器中装有搅拌器、加热罩、温度计和氮吹洗系统。再用水或乙醇调节溶剂混合物中水/乙醇的比例，使它们的比例适合所需的配位体量。将反应混合物加热到 50-60℃，保持 1-2 小时。然后向混合物中加入 NH₄OH 溶液以诱发胶凝作用。在冷却之后将 CSMG 过滤，并相继用乙醇和水彻底洗涤。

实施例 3: 引入除硫醇以外的不同配位体基团

分别按照实施例 1 和实施例 2, 3 的方法，分别通过二相或单相的实施方案，以高负载量将氨基丙基三甲氧基硅烷或壳聚糖引入到二氧化硅凝胶的表面上。

实施例 4: 产生微米大小的互相连接孔道

按照实施例 2 的方法，制成配位体和硅溶胶的单相混合物，将反应

- 混合物从 50℃ 加热到 60℃，保持 1-2 小时。在混合物冷却到室温以后，将 2 ml 氯仿和 0.2-0.5 g 十二烷基硫酸酯钠水溶液（2-5 ml）加入混合物中。将混合物加热到 30-40℃，强烈搅拌 1 小时。然后将 NH_4OH (1N) 溶液缓慢加入混合物中，直至发生胶凝为止。在 30-40℃ 下老化以后，
- 5 将产品过滤，相继用乙醇和水彻底洗涤。

实施例 5:

向 100 g Nalcol 115 中加入 10 ml 1M H_2SO_4 ，调节 pH 到 6.78，以制成硅溶胶。混合物在室温下在 30 分钟内胶凝。

- 10 将 50 g 湿硅胶和可变量（视所需的配位体负载量的 % 而定）的三巯基丙基三甲氧基硅烷加入反应容器中，反应容器中装有搅拌器、加热罩、温度计和氮吹洗系统。采用水和乙醇溶液作为反应介质。根据在混合物中所需的配位体量，调节这种混合溶剂中的乙醇量。将反应混合物加热到 50-60℃，保持 1-2 小时。在冷却到室温以后，将产品过滤，并相继用乙醇和水彻底洗涤。

- 15 虽然上面就二氧化硅基的 CSMG 和硅胶母体说明了本发明，但本发明同样适合用作其它金属氧化物的吸附剂，例如氧化铝、氧化锆和二氧化钛等，其中包括金属氧化物的混合物。正如在本领域中众所周知的，像优选的硅胶一样，例如，同样可从相应金属的氢氧化物母体制备金属氧化物的凝胶。

参考文献表

1. L. Mercier and T. Pinnavaia, 材料进展 (Adv. Mater.), 9, No. 65, pp 500-503 (1997) .
2. L. Mercier, C. Detellier, 环境科学技术 (Environ. Sci. Technol.), 29, p 1316 (1995) .
3. M. S. Iamamoto, Y. Gushikem, 胶体与界面科学杂志 (J. Colloid Interface Sci.), 129, p 162 (1989) .
4. E. I. S. Andreotti, Y. Gushikem, 胶体与界面科学杂志 (J. Colloid Interface Sci.), 142, p 97 (1991) .
5. W. C. Moreira, Y. Gushikem, O. R. Nascimento, 胶体与界面科学杂志 (J. Colloid Interface Sci.), 150, p 115 (1992) .
6. 美国专利 5, 814, 226, 1998, 9 月, Lawrence L. Tavlarides, Nandu Deorkar.
7. 美国专利 5, 817, 239, 1998, 10 月, Lawrence L. Tavlarides, Nandu Deorkar.
8. D. E. Leyden and G. H. Luttrell, 分析化学 (Analytical Chemistry) 47 (9) :pp 97-108 (1976) .
9. D. E. Leyden and G. H. Luttrell, 分析化学学报 (Analitica Chimica Acta), 84, pp 97-108 (1976) .
10. M. C. Gennaro, E. Mentasti, and C. Sarzanini, pp 1013-1015 (1985) .
11. K. Ohshima, H. Watanabe, and K. Haraguchi, 分析科学 (Analytical Sciences), vol. 2, pp 131-135 (1986) .
12. A. Tong, Y. Akama, and S. Tanaka, 分析化学学报 (Analytica Chimica Acta) 230:pp 179-181 (1990) .
13. I. P. Alimarin, V. I. Fadeeva, et al., 塔兰塔 (talanta) 34 (1); pp 103-110 (1987) .
14. T. I. Tikhomirova, V. I. Fadeeva, et al., 塔兰塔 (talanta) 38 (3) : pp 267-274 (1991) .
15. H. Ince, S. Akman, U. Koklu, Fresenius Journal of Analytical Chemistry 342:pp 560-562 (1992) .
16. E. M. Soliman, 分析通讯 (Analitycal Letters) 30

(9):1739-1751 (1997) .

17. X.Feng, G.E.Fryxell, L.O.Wang, A.Y.Kim, J.Liu and K.M.Kemner, 科学 (Science), 276, pp 865.

18. J.S.Beck, et al., 美国化学学会杂志 (J.Am.Chem.Soc.),
5 114, 10384 (1992)

C.T.Kresge et al., 自然 (Hature), 359, 710 (1992) .

19. J.S.Beck, et al., 化学材料 (Chem.Mater.) 6, 1816 (1994) .

20. P.T.Panex, T.J.Pinnavaia, 化学材料 (Chem.Mater.) 8,
2068-2079 (1996) .

10 21. R.Deshpande, et al., in: Better Ceramics Through Chemistry V, ed.M.J.Hampden-Smith, et al. (材料研究学会 (Materials Research Society), 匹兹堡, 宾夕法尼亚州) p.553 (1992) .

22. G.W.Scherer, 非晶态固体 (Non-Cryst.Solids) 0109, p.183
(1989); T.Woignier, et al., 材料研究杂志 (J.Mater.Res.) 4, p.688
15 (1989); J.D.Lemay, et al., Better Ceramics Through Chemistry IV,
ed.C.J.Brinker, et al. (材料研究学会 (Materials - Research Society), 匹兹堡, 宾夕法尼亚州) p.321 (1990) .

23. Aly Sayed Aly, et al., 朝鲜科学与工程基础 (Korea Science and Engineering Foundation), 1997年, 2月, 10日, pp 1939-1946.

20 24. M.C.Gennaro, et al., Dipartimento di Chimica Analitica,
1985年, 10月, 23, pp 1013-1015.

25. Hurrem Ince, et al., Fresenius J Anal Chem (1992) 342:
pp 560-562.

26. Yun Heum Park, et al., 纺织工程部 (Department of Textile Engineering), 1996年, 6月 28日, pp 773-778.
25

27. Gayle E.Morris, et al., 胶体与界面科学杂志 (Journal of Colloid And Interface Science), 190, pp 198-205 (1997) .

28. M.E.McComb, et al., 分析化学学报 (Analytica Chimica Acta), 341 (1997) pp 229-239.

30 29. F.Sebsa, 放射分析与核化学杂志 (Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol.220, no.1 (1997) pp77-88.

30. Katsuo Ohshima, et al., 分析科学 (Analytical Sciences),

1986 年, 4 月, vol. 2, pp 131-135.

31. Ezzat M. Soliman, 分析通讯 (Analitical Letters), 30 (9), 1997, pp 1739-1751.

32. A. Tong, et al., 分析化学学报 (Analytica Chimica Acta),
5 239, 1990, pp 179-181.

33. Donald E. Leyden, et al., 分析化学 (Analytical Chemistry),
vol. 47, no. 9, 1975, 8 月, pp 1612-1617.

34. I. P. Alimarin et al., 塔兰塔 (Talanta), vol. 34, no. 1,
1987, pp 103-110.

10 35. G. V. Myasoedova, et al., 塔兰塔 (Talanta), vol. 32, no. 12,
1985, pp 1105-1112.

36. T. I. Tikhomirova, et al., 塔兰塔 (Talanta), vol. 38, no. 3,
1991, pp 267-274.

37. A. G. Chmielewski, et al., 湿法冶金 (Hydrometallurgy),
15 45 (1997) pp 333-344.

38. Donald E. Leyden, 分析化学学报 (Analytica Chimica Acta),
84 (1976) pp 97-108.

39. Ali Mohammad, et al., 科学与工业研究杂志 (Journal of
Scientific & Industrial Research), vol. 56, 1997 年, 9 月, pp 523-539.

00-10-09

说明书附图

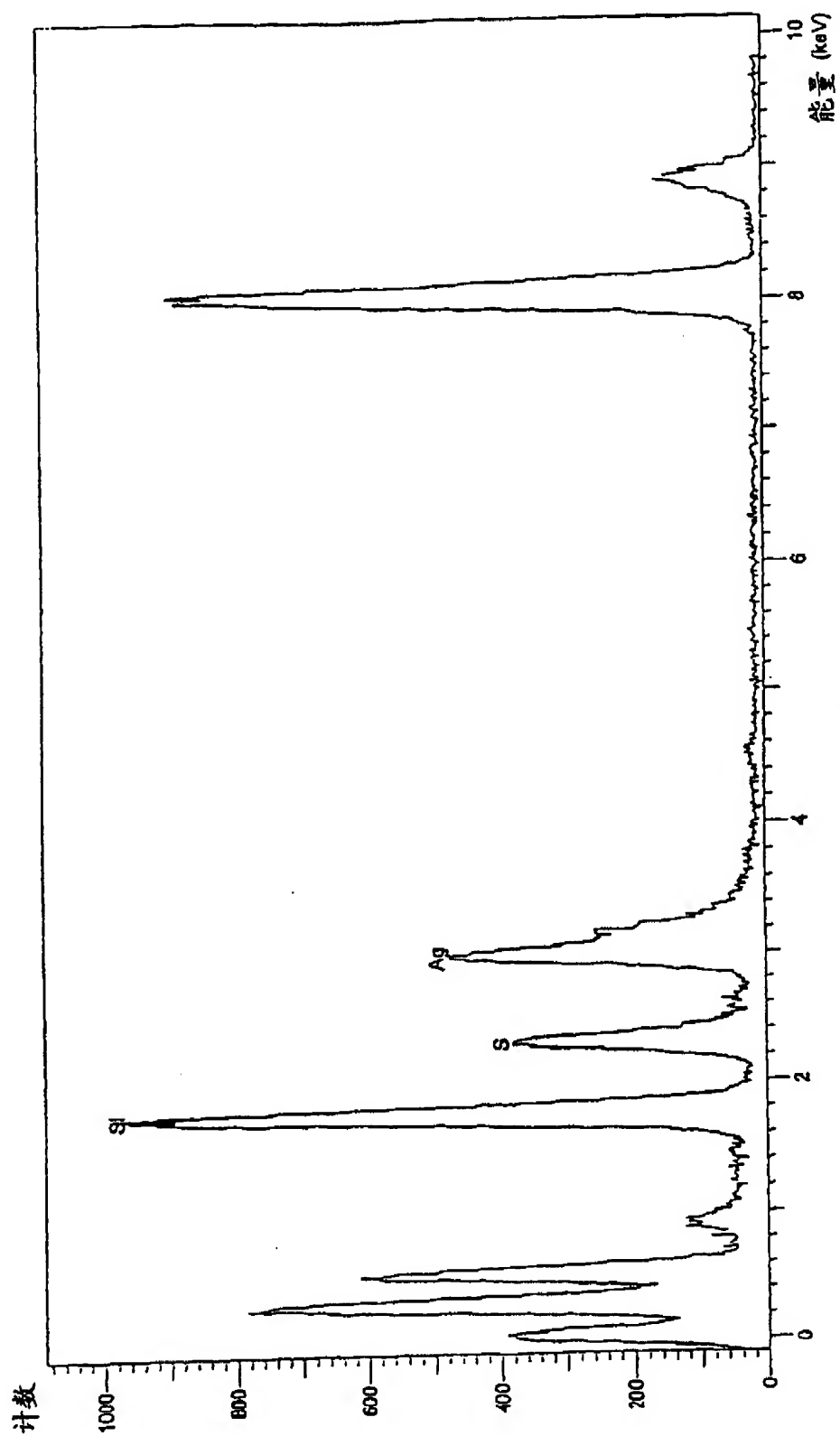


图 1. 吸附银的吸附剂的EDS光谱

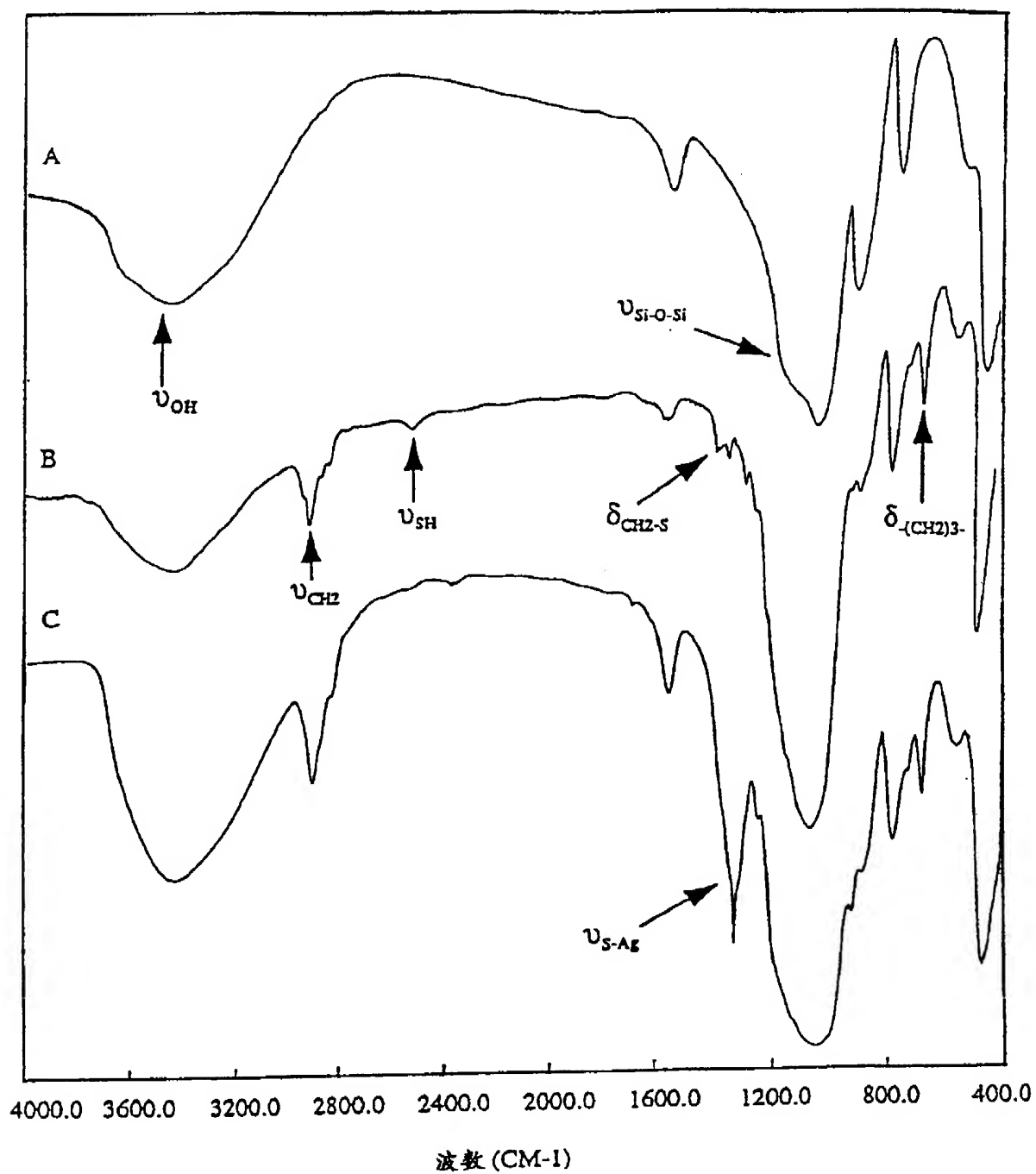


图 2. IR光谱: A-硅胶; B-巯基官能化的吸附剂;
C-吸附 Ag^+ 后的巯基官能化的吸附剂

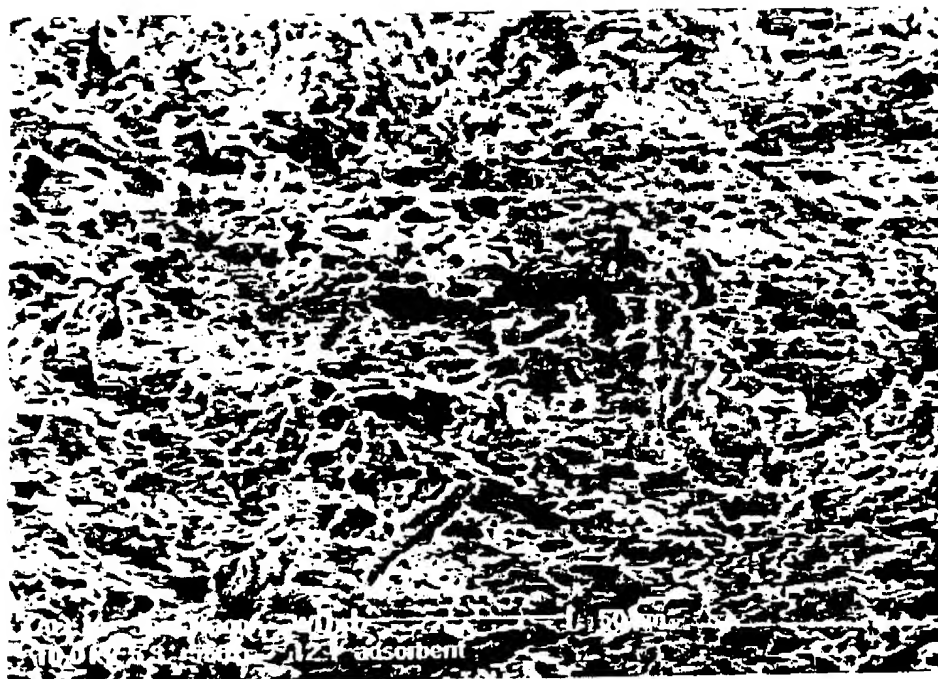


图 3

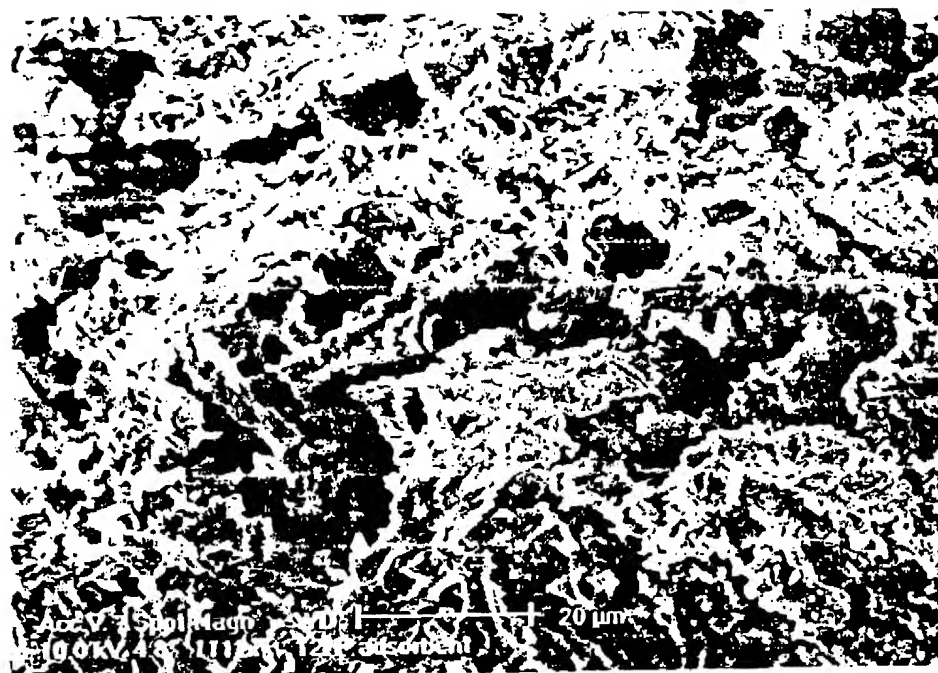


图 4

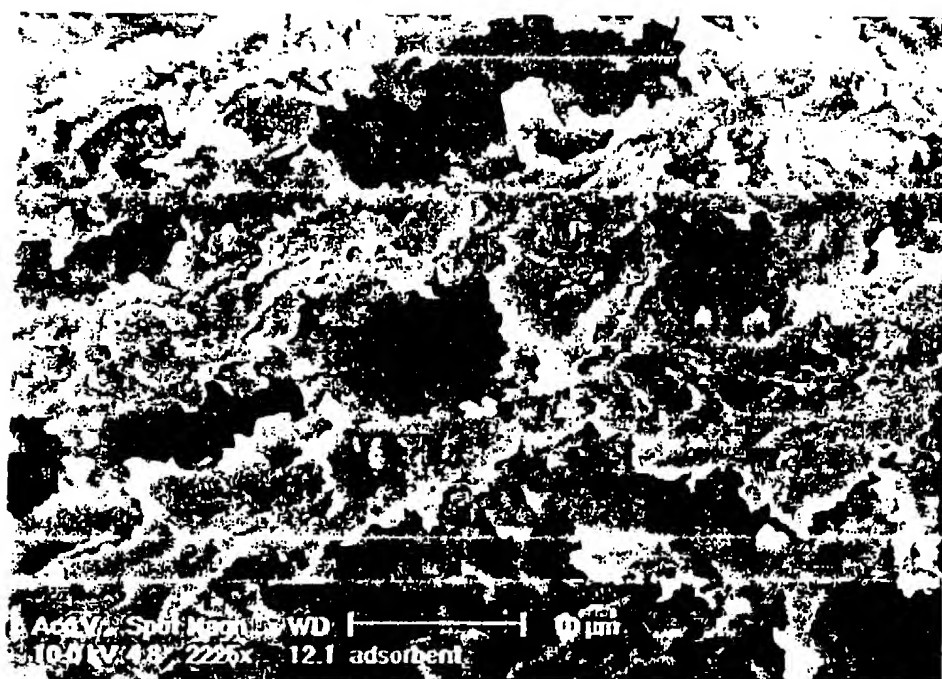


图 5

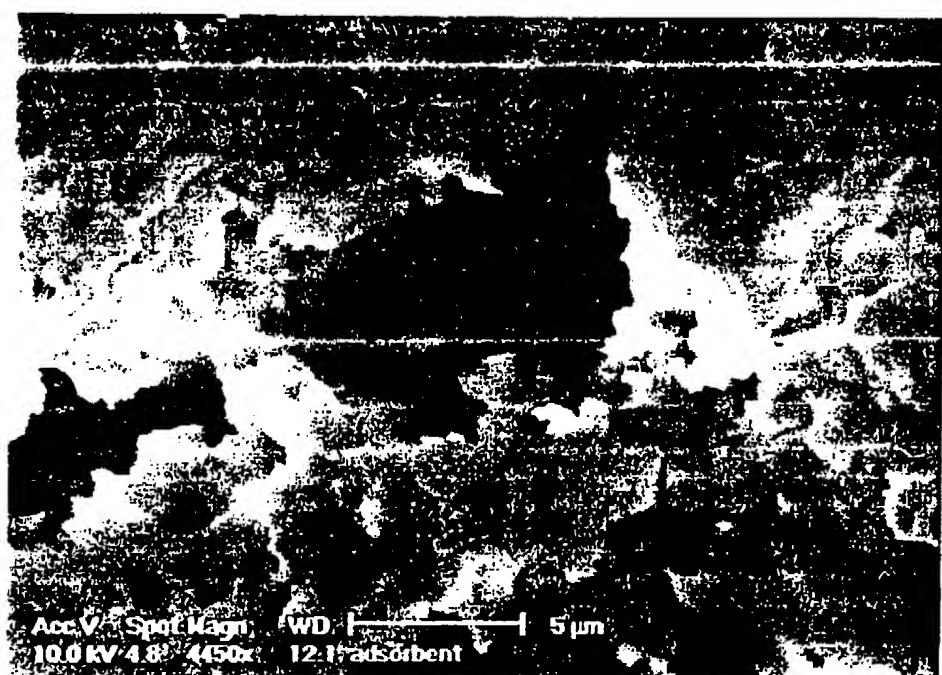


图 6